评述

石墨烯纳米筛: 基础和应用研究

徐梦楠[†], 田心[†], 肖菲[†], 王卓平, 池凯, 许云, 王帅^{*}

华中科技大学化学化工学院, 能量转换与存储材料化学教育部重点实验室, 武汉, 430074

[†]同等贡献^{*}通讯作者, E-mail: chmsamuel@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2021-02-03; 接受日期: 2021-04-23; 网络版发表日期: 2021-05-18

国家自然科学基金项目(编号: 51772110, 21874051)和湖北省自然科学基金(编号: 2019CFB539)资助项目

摘要 石墨烯纳米筛材料是当前科技前沿中一种新型二维多孔材料, 其平面多孔结构有利于电解质离子的纵向传输, 缩短了离子传输路径, 有效避免了传统石墨烯材料普遍存在的问题, 如 π - π 堆叠造成活性面积低、纵向传输性能差、离子传输路径长和电解液不易浸润等, 在能量存储与转换领域中表现出比传统石墨烯基材料更为优异的性能。本文综述了近几年来各种结构可定制、结构/组分复杂性高、形态可控制、电化学性能增强的石墨烯纳米筛材料的合理设计和合成的研究进展, 着重讨论了石墨烯纳米筛的结构设计对能源存储与转换方面的性能影响, 期望为高性能能源存储与转换方面进一步的创新工作提供参考。

关键词 电化学, 能源存储, 能源转换, 石墨烯纳米筛材料

1 引言

石墨烯是一种独特的二维(2D)材料, 它是由 sp^2 共轭碳体系组成的六边形蜂窝状结构, 产生一个由 $2p_z$ 电子组成的导电 π 键, 该键方向垂直于键合面^[1]。Geim和他的同事在2004年通过石墨反向剥落首次成功地分离和发现单层石墨烯, 证明了其在各种领域的潜在应用^[2]。从那时起, 人们在探索石墨烯性质方面做出了很多努力。目前, 已经发现石墨烯在室温下具有高导电性、无摩擦表面、高双极性电场和量子霍尔效应。此外, 它还具有高的本征电导率($200000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$)、大的理论比表面积($2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)和优良的机械柔韧性^[3,4], 这些优异性能使石墨烯成为各种应用的理想材料。但是, 在石墨烯平面上具有 π 共轭的原始石墨烯或化学

转化石墨烯片容易通过 π - π 堆叠相互作用和范德华力相互作用重新粘结, 形成不可逆的团聚体, 这会严重降低可接触比表面积并降低离子扩散速率, 导致其性能下降^[1,5-7]。为了增加表面积, 提高电活性物质扩散速率, 人们开发了很多有效的方法。有研究证明在石墨烯上引入碳原子空位, 通过在石墨烯片层上造孔合成石墨烯纳米筛能够明显地增大比表面积和改善离子扩散动力学^[8]。

石墨烯纳米筛(graphene nanomesh, GM)是具有平面内纳米孔的二维单层或多层碳纳米片^[9], 这种独特结构使得它易于与反应物质相互作用。与传统石墨烯相比, 石墨烯纳米筛具有以下优点: (1)纳米孔的存在使活性物质在石墨烯纳米筛中进行横向传输的同时能够快速地进行纵向传输(如图1内圈所示); (2)石墨烯纳米筛

引用格式: Xu M, Tian X, Xiao F, Wang Z, Chi K, Xu Y, Wang S. Graphene nanomesh: basic and applied research. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 876–895, doi: 10.1360/SSC-2021-0031

图1 石墨烯纳米筛的合成方法及在能源储存和转换中的应用示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of synthesis methods and applications of graphene nanomesh in energy storage and conversion (color online).

的缺陷区域更多,有效地减弱了石墨烯之间的 π - π 堆叠相互作用,也使其具有更多的活性表面;(3)石墨烯纳米筛在孔的边缘存在官能团,可以增强化学反应性和亲水性。例如, Hu等人^[10]通过化学还原的氧化石墨烯和还原的多孔氧化石墨烯制备自支撑石墨烯纸来比较它们的电容性能,发现多孔氧化石墨烯纸在电流密度为 30 A g^{-1} 时仍保留79% (177 F g^{-1})左右的初始电容,而氧化石墨烯纸仅保留69% (93.4 F g^{-1})左右的重量容量。与其他多孔材料相比,石墨烯纳米筛具有高机械强度、高化学惰性、高热稳定性、高导电性和快速的离子传输性能。这些性能使石墨烯纳米筛成为能源储存与转换的理想候选材料,纳米筛高的表面积和大的孔密度提供了充足的活性位点用于离子迁移和存储,当用作能量储存时,可以高效地嵌入/脱嵌电解质离子来实现更高电荷存储,并且可以避免体积膨胀/收缩问题^[11,12]。此外,纳米筛中纳米级周期性或准周期性纳米孔具有更活跃的边缘,可以实现更快电子传输和更高电催化活性^[13],因此石墨烯纳米筛广泛应用于能量储存和转换。孔径、孔分布和形状是影响石墨烯纳米筛材料性能的重要因素,石墨烯纳米筛的面内孔可以作为限域空间,限域金属粒子,因此精确调控孔径分布和形状对提升石墨烯纳米筛性能具有重要意义。研究石墨烯纳米筛传质动力学和电荷转移与储存机理对进一步制备高性能石墨烯纳米筛具有一定指导价值。

本文综述了近年来石墨烯纳米筛的合成方法,并着重介绍了石墨烯纳米筛在能源储存和转换中的研究进展,详细地介绍了石墨烯纳米筛合成-结构-性能之间的关系及其在可充电电池、超级电容器、电催化中的应用,为高性能石墨烯纳米筛的制备提供了启发性意见。在此基础上,我们提出了石墨烯纳米筛在未来的研究挑战和前景展望。

2 石墨烯纳米筛材料的控制合成

石墨烯纳米筛的合理设计和可控合成是能量存储与转换性能的关键。孔形状和尺寸分布是影响石墨烯纳米筛性能的关键因素。目前,石墨烯纳米筛的合成方法主要有两种,一种是自上而下的化学刻蚀方法和物理刻蚀法,另一种是自下而上的有机分子合成法和模板导向法。

2.1 化学刻蚀法

当原材料有一定的缺陷时,我们通常采用化学刻蚀的方法,化学刻蚀容易大规模生产石墨烯纳米筛,但引入的缺陷最终会影响导电性和机械性能,因此,有必要在保持高导电率的同时引入孔。常用的化学刻蚀剂有 H_2O_2 ^[8,14-17,20]、 HNO_3 ^[21-23]和金属氧化物^[24-29]。

H_2O_2 是一种常见的刻蚀剂, H_2O_2 分子可以部分氧化蚀刻氧化石墨烯(graphene oxide, GO)中的碳原子,留下碳空位,这些空位能够逐渐延伸形成纳米孔^[17]。所以刻蚀过程可以在整个石墨烯片层上产生大量纳米级面内孔。值得注意的是, H_2O_2 对GO的刻蚀需要一定的温度和足量的浓度^[8],据报道GO/ H_2O_2 最佳浓度比在10:1左右。Xu等人^[14]通过加入不同浓度的 H_2O_2 的和GO混合制备自支撑多孔石墨烯框架(holey graphene framework, HGF),其面内孔径为1 nm左右,氮气吸附-解吸等温线得出冻干的HGF比表面积为 $830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,比非孔性GF($260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)大得多。此外将外来原子掺杂到石墨烯晶格中可以调节其电子云密度和化学性质,从而提高其催化活性^[18,19]。如图2(a)所示,以GO为原料, H_2O_2 为蚀刻剂, NH_4OH 为氮源,水热合成高含量的氮掺杂多孔结构石墨烯(N-doped holey graphene, NHG),图2(c)表明石墨烯纳米片表面中存在孔。高分辨TEM图2(d)进一步证实了石墨烯纳米片的基面存在大小为2~4 nm的介孔,所制备的NHG表现出增强的催化活性

图2 H_2O_2 作为刻蚀剂制备石墨烯纳米筛. (a) H_2O_2 处理石墨烯制备氮掺杂多孔石墨烯示意图; (b) NHG水凝胶和水分散体的照片; (c) NHG的暗场扫描透射电镜图像; (d) NHG的TEM图像^[16]; (e) 通过在 H_2O_2 中蚀刻0、0.5、1.0和2.0 h分别获得的具有定制孔的石墨烯片的TEM图像^[20] (网络版彩图)

Figure 2 Preparation of graphene nanomesh by H_2O_2 . (a) Schematic illustration of the fabrication of the NHG; (b) photograph of NHG hydrogels and aqueous dispersion; (c) dark-field scanning transmission electron microscopy (DF-STEM) image of NHG; (d) transmission electron microscopy (TEM) image of NHG [16]; (e) TEM images of graphene sheets with tailored pores obtained by etching in H_2O_2 for 0, 0.5, 1.0, and 2.0 h, respectively [20] (color online).

和优异的亲水性^[16]. Sun等人^[20]通过 H_2O_2 蚀刻石墨烯来制备三维多孔石墨烯框架. 如图2(e)所示, 随着蚀刻时间从0到2 h的增加, 孔径从1.5 nm增大到2.7 nm, 几乎翻了一倍, 复合材料比表面积也从 $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 增加到 $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

HNO_3 也被用于在GO中产生空穴^[21-23]. 与 H_2O_2 蚀刻过程类似, 只是反应条件有所不同, GO/ HNO_3 混合物用超声波处理代替热处理, 在足够的声压下, 超声会在空化气泡中产生高应变率和摩擦力, 从而侵蚀碳质表面并破坏框架. HNO_3 能够与缺陷和边缘部位的不饱和碳原子发生反应, 留下碳空位, 导致纳米孔的形成. HNO_3 的浓度也会影响孔密度, 根据文献报道, GO/ HNO_3 最佳的浓度比在1:5至1:12之间. 因此, 使用 HNO_3 刻蚀剂可以在室温下合成孔密度可控的石墨烯纳米筛. Zhao等人^[21]使用 HNO_3 作为反应剂, 通过超声处理在石墨烯面上产生孔隙, 然后进行热还原以完成造孔, 通过控制酸的浓度, 得到了具有不同孔隙度的多孔还原氧化石墨烯纸(reduced holey graphene oxide paper, rHGO). 如图3(b~e)所示, 孔隙度随着酸处理程度的增加而增大. 通过在 HNO_3 超声处理后的GO溶液中加入尿素合成氮掺杂多孔石墨烯(NHG), 得到的氮掺杂多孔石墨烯厚度为0.8 nm, 横向尺寸从几百纳米到几微

图3 HNO_3 作为刻蚀剂制备石墨烯纳米筛. (a) HNO_3 处理石墨烯制备多孔石墨烯示意图; (b~e) GO悬浮液/70% HNO_3 体积比为1:5、1:7.5、1:10和1:12.5沉积在硅晶片上的氧化石墨烯纳米筛的SEM图像, 比例尺为 $20 \mu\text{m}$ ^[21] (网络版彩图)

Figure 3 Preparation of graphene nanomesh by HNO_3 . (a) Schematic diagram of reduced holey graphene oxide paper prepared by HNO_3 treatment; SEM images of holey graphene oxide sheets deposited on Si wafers: (b) the volume ratio of GO suspension/70% HNO_3 is 1:5; (c) the volume ratio of GO suspension/70% HNO_3 is 1:7.5; (d) the volume ratio of GO suspension/70% HNO_3 is 1:10, and (e) the volume ratio of GO suspension/70% HNO_3 is 1:12.5. Scale bar is $20 \mu\text{m}$ [21] (color online).

米, 面内有2~5 nm的介孔, 面内孔密度约占整个平面的25%. 研究发现孔的大小及其表面密度随着在 HNO_3 中超声时间的延长而增大, 其中最佳超声处理时间为15分钟, 孔径约为2~5 nm的NHG进一步提高了催化活性^[22]. Chai等人^[23]通过 HNO_3 处理GO溶液制备多孔石墨烯, 然后采用酸蚀刻工艺衍生出1 nm的石墨烯平面内微孔, 然后水热诱导HG自组装以形成三维多孔还原氧化石墨烯, 最后通过控制多孔还原氧化石墨烯在高锰酸钾水溶液中的浸泡时间, 合成了一系列三维多孔还原氧化石墨烯/二氧化锰复合材料.

金属氧化物也可以作为刻蚀剂用来制备石墨烯纳

米筛, 石墨烯的碳原子可以和多金属氧酸盐或金属氧酸盐之间发生碳热反应生成金属氧化物颗粒和具有面内孔的石墨烯纳米筛^[24-26]. 本课题组^[27]通过将中空结构过渡金属氧化物纳米粒子(hollow transition metal oxide nanoparticles, H-TMO NPs)限域在石墨烯纳米筛结构(graphene nanomesh architectures, GMAs)中制备H-TMO/GMA复合材料. 由于活性金属还原电位较低, 电子容易从金属容器内表面转移至酸性GO纳米片, 同时金属表面被电离, 生成的金属离子可以扩散到GO分散液中, 并充当交联剂, 通过与GO表面上的含氧官能团(例如羟基和环氧基)配位来诱导GO凝胶化. 在此过程中, GO纳米片的还原与亚稳态金属氢氧化物的形成同时发生. 然后, 这些亚稳态金属氢氧化物经历脱水过程形成TMO 纳米颗粒. 随后电子通过还原的GO层从金属表面转移到剩余的GO纳米片上并进行离子扩散, 导致GO的逐层还原和组装. 在热处理过程中, 吸附在石墨烯纳米片表面的TMO NPs可以将石墨烯上相邻的碳原子氧化为二氧化碳或一氧化碳, 因此在石墨烯纳米片上会产生空穴或缺陷, 同时, 石墨烯骨架内的TMO 纳米粒子被还原为金属纳米颗粒, 从而形成过渡金属/石墨烯纳米筛结构(transition metal/GMA, TM/GMA), 最终TM/GMA在350°C的空气中退火, 并通过柯肯达尔效应转变成空心过渡金属氧化物/石墨烯纳米筛, 该材料可以扩展到一定的过渡金属(Fe、Co和Ni), 如图4(a~i)所示. 图4(b, e, h)是酸浸H-NiO NP、H-Co₃O₄和H-FeO_x NPs后的GMA的TEM图像, 表明纳米筛的成功形成, 插图显示孔的尺寸, 分别为17、24和76 nm, 图4(c, f, i)中边缘的晶格条纹分别对应NiO、Co₃O₄和FeO_x, 证明中空NPs的形成.

金属氧化物也可以用来制备超薄石墨烯纳米筛薄膜, 本课题组^[28]通过氧化石墨烯在镍箔热诱导自发还原组装, 结合碳热还原和酸刻蚀形成孔径可控(10~100 nm)的超薄(150 nm)的自支撑石墨烯纳米筛薄膜(graphene nanomesh film, GMF), 如图5(a~c)所示. 在热处理过程中, 石墨烯纳米筛薄膜内原位形成的超细氧化镍纳米颗粒会将石墨烯上相邻的碳原子氧化为二氧化碳或一氧化碳, 从而在纳米片上产生空穴或缺陷. 同时, 石墨烯骨架内的氧化镍纳米颗粒被还原成镍纳米颗粒, 形成石墨烯/镍纳米筛薄膜(GMF/Ni). 最后, 通过用盐酸蚀刻复合膜中的镍纳米粒子而获得自支撑GMF. 通过控制镍箔在GO分散液中的浸入时间来调节

图 4 金属氧化物作为刻蚀剂制备石墨烯纳米筛. (a, d, g) H-NiO/GMA、H-Co₃O₄/GMA和H-FeO_x/GMA的TEM图像(插图: 相应的SAED模式, (a)中左插图: 3D H-NiO/GMA的照片); (b, e, h) 酸浸H-NiO NP、H-Co₃O₄和H-FeO_x NPs后的GMA的TEM图像(插图: 相应的粒度分布直方图); (c, f, i) H-NiO/GMA、H-Co₃O₄/GMA和H-FeO_x/GMA的高分辨率TEM图像(插图: 相应的FFT图像)^[27] (网络版彩图)

Figure 4 Preparation of graphene nanomesh by metal oxides. (a, d, g) TEM images of the H-NiO/GMA, H-Co₃O₄/GMA and H-FeO_x/GMA (inset: the corresponding SAED patterns, left inset of (a): the photograph of a 3D H-NiO/GMA); (b, e, h) TEM images of the GMA after acid-leaching H-NiO, H-Co₃O₄ and H-FeO_x NPs (inset: the corresponding particle size distribution histograms); (c, f, i) high-resolution TEM images of the H-NiO/GMA, H-Co₃O₄/GMA and H-FeO_x/GMA (inset: the corresponding FFT patterns)^[27] (color online).

GMF的厚度. 图5(a~c)展示了100 cm⁻²大小的GMF的不同状态, 从图5(c)插图中得到GMF的厚度为200 nm, 从TEM图5(d~f)可以直接观察到GMF上的纳米孔, 显然, GMF样品显示出均匀的网络多孔结构, 孔径约为10~30 nm(平均孔直径为16 nm, 图5(d)插图), 孔隙面密度约为1.2×10¹¹ cm⁻². 这个方法可以很容易地按比例放大, 因为衬底尺寸决定了生长面积, 同时该方法具有普适性, 如钴和铁(Co、Fe), 更重要的是, 该方法制备出来的膜具有27800~35400 S m⁻¹的优越导电性.

三维分层结构的纳米复合电极的合理设计, 可以提高电荷/质量传输速率和活性物质的利用效率, 还有助于提高稳定性. 本课题组^[29]在柔性碳布(CC)上通过水热法生长垂直排列的超薄Ni(OH)₂纳米片, 以二维Ni(OH)₂为模板, 进行聚多巴胺(PDA)包覆, 酸处理去除Ni(OH)₂模板, 最后分段碳化处理, 合成垂直排列的

图 5 金属氧化物作为刻蚀剂制备石墨烯纳米筛薄膜 (a~c) 自支撑GMF的照片显示: (a)平坦; (b)弯曲; 以及(c)缠绕状态和横截面的SEM图像(比例尺, 200 nm); (d) 自支撑GMF的扫描TEM图像(比例尺, 200 nm) (插图: 孔径分布); (e) 自支撑GMF的TEM图像(比例尺, 100 nm); (f) 自支撑GMF的HRTEM图像(比例尺, 20 nm) (插图: 单个纳米孔的HRTEM图像, 比例尺, 5 nm)^[28] (网络版彩图)

Figure 5 Preparation of graphene nanomesh films by metal oxides. (a~c) Photographs of the free-standing GMF transferred to a PET substrate, showing: (a) flat, (b) folded bending, and (c) winding states and SEM images (scale bar, 200 nm) of the cross section of the free-standing GMF; (d) scanning TEM (scale bar, 200 nm); (e) TEM (scale bar, 100 nm), and (f) HRTEM images (scale bar, 20 nm) of an individual sheet within the GMF. The inset in (d) and (f) is the corresponding pore size distribution and the HRTEM image (scale bar, 5 nm) of a single nanohole [28] (color online).

氮掺杂石墨烯纳米筛阵列 (vertically aligned N-doped graphene nanomesh arrays, VNGNMAs). VNGNMAs的SEM图像如图6(a, b)所示, VNGNMAs继承了模板分层阵列特征以及具有大量平面内表面孔和平面外开放式多孔网络。GNM片表面丰富的纳米孔从几纳米到几百纳米不等, GNM片的厚度约为3.4 nm。图6(c)中的高分辨率TEM图像显示了VNGNMAs的面内孔壁的多层石墨烯状结构。用图6(d)装置通过原位TEM监测了其演化过程, 如图6(e~h)所示, 从室温加热到400 °C时, 没有观察到变化。在较高温度下, 相邻镍纳米粒子通过类似布朗运动在800 °C下融合在一起, 它们的原始位置和迁移路径中留下许多空隙。同时, 分离的Ni纳米颗粒也能够较高温度下在无定形碳中迁移。与奥斯特瓦尔德熟化过程相似, 小的Ni颗粒随着温度升高而以稳定速率减小, 而其他Ni颗粒的尺寸则变大, 小颗粒迁移到大颗粒中会导致孔的形成。由于镍纳米颗粒的高催化活性, 孔壁上的无定形碳将转化为高质量石墨烯。层状材料有望在其层间距中容纳催化活性材料(例如零价过渡金属)以增强活性和稳定性, 如图6(i)所示,

图 6 多孔垂直石墨烯纳米筛阵列的形成过程。 (a, b) VNGNMA的SEM图像; (c) VNGNMA的TEM图像; (d)原位气相加热透射电镜中的载样器的结构示意图; (e~h) 显示了石墨烯壁孔的形成过程, 比例尺: 20 nm^[29]。垂直生长的石墨烯阵列中Pt纳米片的生长: (i) 3D分级多孔催化剂中界面受限反应的示意图; (j) 制备的Pt-in-VGCC数码照片; (k, l) 在不同放大倍数下的Pt-in-VGCC的SEM图像。比例尺: (k) 20 μm; (l) 1 μm^[30] (网络版彩图)

Figure 6 *In-situ* TEM study of the formation of VNGNMAs. SEM (a, b) and TEM (c) images of VNGNMAs; (d) schematic of the setup of the *in-situ* heating stage with a gas cell in the TEM holder; (e~h) images show the formation processes of hollow graphene wall pores, scale bar: 20 nm [29]. The growth of Pt nanosheets within vertically-grown graphene arrays: (i) schematic of the interface-confined reaction in the 3D hierarchically porous catalyst; (j) digital photo of as-prepared Pt-in-VGCC; (k, l) SEM images of Pt-in-VGCC at different magnifications. Scale bars: (k) 20 μm; (l) 1 μm [30] (color online).

Chen等人^[30]以该多孔垂直石墨烯纳米筛阵列作为限域空间来限域Pt纳米片。图6(k, l)是垂直生长的多孔石墨烯阵列中Pt纳米片生长的SEM图像。

2.2 物理刻蚀法

物理刻蚀法是制备石墨烯纳米筛一种有效且常用的方法。产生空穴的策略是高能电子束在辐射下蚀刻材料原子, 破坏原子键并形成空穴。目前, 由正离子和负离子组成的等离子体已广泛用于处理石墨烯, 而且等离子体还可以借助掩膜模板制备石墨烯纳米

筛^[31-33]. Surwade等人^[34]将化学气相沉积合成的单层石墨烯转移到一个具有单独5 μm 孔的氮化硅微芯片装置上. 通过将其暴露于氧等离子体中, 在石墨烯中产生0.5~1.0 nm的微孔. 孔隙面密度约为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 膜电导率为 0.04 S m^{-1} . 通过拉曼光谱发现, D峰强度随着暴露时间增加而增加. 即使在0.5 s的短时间照射后, D峰强度也上升到G峰的三分之一. 长时间暴露6 s后, 2D峰完全消失, D峰和G峰变宽, 类似于无序碳材料的峰, 形成了明显的缺陷. 所以控制刻蚀时间对孔的尺寸调控至关重要. 采用氮气等离子策略通常用来制备边缘增强的氮掺杂三维多孔石墨烯材料. Yang等人^[35]以MgO为模板, CH_4 为碳源, 通过化学气相沉积制备三维多孔石墨烯, 之后通过 N_2 等离子体照射生长的HG表面来制备氮掺杂多孔石墨烯(NHG). 该NHG显示出2 nm到9 nm的孔径尺寸, 厚度约为4.3 μm , BET表面积高达 $1874 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以及 3100 S m^{-1} 的卓越导电性.

除了等离子体刻蚀外, 其他高能技术, 如紫外线^[10,36]、微波^[37,38]和聚焦光束蚀刻法^[39-41]也用于制备石墨烯纳米筛. 例如, Hu等人^[10]通过紫外/臭氧溶液氧化法合成HG. 如图7(a)所示, $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 在UV光下产生 $\cdot\text{OH}$, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 立即攻击GO片. 石墨烯片上的平均纳米孔径可以通过调节反应时间来控制, 如图7(b-i), 紫外/臭

氧溶液氧化2 h后, GO片上出现3.15 nm的纳米孔, 当反应时间增加到2.5 h后, 纳米孔尺寸增加到6.18 nm, 反应时间增加到3 h时, 纳米孔增加到8.7 nm, 随着反应时间延长到4 h, 石墨烯片上出现了更大的纳米孔. Bai等人^[42]通过微波辐射空气中的原始石墨烯制备多孔石墨烯(HG), HG显示有2 nm到10 nm的介孔存在. 微波辐射激发石墨烯中的电子, 高能电子激发电离氧分子并形成氧等离子体, 氧等离子体轰击石墨烯表面对其刻蚀, 从而形成纳米孔. 纳米孔尺寸大小和密度分布可以通过调节微波辐射时间来控制. 纳米孔所需的原子精度可以通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜的聚焦电子束获得. Song等人^[41]使用FEI Titan透射电子显微镜用于石墨烯的成像和雕刻. 研究发现, 在电子束中心电流强度相等的情况下, 电子束越小, 可控制的孔就越小. 当采用 600°C 以上高压电子束时, 石墨烯可以被雕刻成任何给定的形状, 比如纳米孔、纳米管、纳米带和单碳链, 同时在结构上保持完全结晶.

2.3 有机分子合成法

有机分子合成法是一种自下而上合成石墨烯纳米筛的方法, 通常选择合适刚性分子构件作为前驱体. 在反应过程中, 单体结构之间形成面内孔. 通过有机方法合成的共聚物一般可以分成三种: (1)按照乌尔曼型偶联反应进行C-X的活化, 除去卤素, 完成C-C偶联; (2)通过小分子的去除完成C-C偶联, 类似脱水; (3)进行C-H活化, 除去氢, 完成C-C偶联. 需要注意的是, 通过有机合成法得到的孔径通常是纳米级甚至是超微级, 很难得到类似比表面积这样的数据^[43]. Bieri等人^[44]研究在铜(111)、金(111)和银(111)表面上进行六碘取代的大环环己-间-亚苯基向共价连接的聚苯基网络的表面辅助组装. 结果发现在三种基底上得到的聚亚苯基网络在形态上显著不同, 只有在银表面上形成高度有序和致密的聚亚苯基网络. 2D的聚合网络起源于银(111)面表面诱导的芳基-芳基偶联, 然后与六碘取代的大环环己烯-间苯完全共轭, 形成了单原子宽的孔和亚纳米孔间距(7.4 $\text{\AA}$), 证明了基底的选择在二维聚合物的形成中起着至关重要的作用. Liu等人^[45]以四氯化碳作为碳和氯的来源, 吡咯作为氮的来源, 采用简单的溶剂热法制备氮、氯双掺杂多孔石墨烯(nitrogen and halogen dual-doped porous graphene, N/Cl-PG). 如图8所示. 利用Wurtz-type反应, 四氯化碳经过金属钾K

图 7 物理刻蚀法制备石墨烯纳米筛. (a) 紫外/臭氧溶液氧化法合成多孔石墨烯示意图; (b~i) HGO在不同反应时间下的TEM图像: (b) 2 h, (c) 2.5 h, (d) 3 h和(e) 4 h, (f) 2 h, (g) 2.5 h, (h) 3 h和(i) 4 h中HGO中纳米孔的孔径和孔径分布^[10] (网络版彩图)

Figure 7 Preparation of graphene nanomesh by a physical etching method. (a) Schematic diagram of HG synthesis by ultraviolet/ozone solution oxidation method; TEM images of HGO at different reaction times: (b) 2 h, (c) 2.5 h, (d) 3 h, and (e) 4 h; and pore size distribution of nanopores in HGO for (f) 2 h, (g) 2.5 h, (h) 3 h, and (i) 4 h ^[10] (color online).

图8 有机分子合成法制备石墨烯纳米筛 N/Cl-PG的合成以及锂离子的嵌入/脱嵌过程的示意图^[45] (网络版彩图)

Figure 8 Preparation of graphene nanomesh by organic molecular synthesis. Schematic illustrations of the fabrication of N/Cl-PG and the lithium-ion insertion/extraction process in N/Cl-PG ^[45] (color online).

持续的剥离氯进行转化并耦合形成 $-C=C-$, 然后生长成氮、氯双掺杂多孔石墨烯. 由于在制备N/Cl-PG时氯化钾被去除以及剧烈反应产生气体而引起3.5和60 nm孔的形成, 此外, N和Cl原子掺杂会导致大量缺陷从而增加BET表面积. Wang等人^[46]报道了由聚合物支架支撑的多孔石墨烯样网络(holey-graphene-like network, HGN)制成的渗透膜, 以单体2,3,6,7,10,11-六氨基三苯(HATP)为原料, 使用空气中的氧气作为氧化剂进行单体自发聚合, 两个相邻的HATP分子通过亲电芳香取代形成碳氮键连接, 因为氨基不能占据相同空间, 所以会有两种可能的聚合构型: 孔状薄片和链状结构, 这样聚合物链将多孔薄片连接形成3D结构. 该网络具有纳米尺度的碳片, 碳片上具有随机数量的孔状分子环, 与石墨烯中的六边形环相似, 但在亚纳米尺度上具有更大的尺寸, 这种孔在空间上紧密堆积, 并通过刚性 π 共轭聚合物链相互连接, 形成3D矩阵. 反应在有机/水界面处发生, 合成的HGN尺寸可达毫米级, 厚度可达10 nm, 具有接近10 Å有效直径的微孔, 且孔的密度达到 10^{12} cm^{-2} .

2.4 模板导向法

模板导向法已经成为制备石墨烯纳米筛一种有前途的策略^[32,47~50], 它可以通过选择合适的模板来调节石墨烯纳米筛的孔径和分布. 图案掩膜在制备石墨烯过程中起着重要作用^[31,49,51], Jung等人^[32]报道了一种以阳极氧化铝模板作为图案掩膜制备Pt金属纳米网络并将其作为模板, 通过简单的溅射和转移步骤, 借助氧等离子体刻蚀制备石墨烯纳米筛. 通过改变电流或沉

积时间来调节铂纳米网络的颈部宽度, 该刻蚀掩膜颈部宽度决定了制备石墨烯纳米筛的孔径尺寸. 共价金属有机框架也用作图案掩膜制备石墨烯纳米筛^[50,52], 如图9(a), David等人^[50]通过在高度有序热解石墨(highly ordered pyrolytic graphite, HOPG)上生长COF-5, 然后进行等离子体刻蚀制备多孔石墨烯, 如图9(b~d), 该多孔石墨烯经过超声分散, 单片层可以和金属离子在无需还原剂的条件下室温生成金属纳米粒子. 多孔的金属氧化物也可以作为模板^[47,53], Ma等人^[47]以浸渍法制

图9 模板导向法制备石墨烯纳米筛. (a) HOPG通过共价有机化合物(COF-5)为模板合成HG以及在孔内限域石墨烯纳米颗粒化合物示意图; (b) 在优化条件下(比例尺, 200 nm)进行RIE-COF-5模板蚀刻后的HOPG薄片的SEM图像; (c) 剥离的HG片的TEM图像(比例尺, 50 nm); (d) 利用最佳生长条件(2 mg mL^{-1} 二水合氯化铜(II))的GM铜纳米颗粒复合材料的HRTEM显微照片^[50]; (e) 制备的模板 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 和MgO质量比为2:1时对应的产物PNG2的TEM图像^[47] (网络版彩图)

Figure 9 Preparation of graphene nanomesh by template-oriented method. (a) Highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) synthesized by covalent organic compounds (COF-5) as a template. Schematic diagram of HG and graphene nanoparticle compounds confined in the pore; (b) SEM image of the HOPG flake after RIE-COF-5 templated etching under optimized conditions (scale bar 200 nm); (c) TEM image of the exfoliated HG sheets (scale bar 50 nm); (d) HRTEM image of the HG copper nanoparticle composite utilizing optimized growth conditions (2 mg mL^{-1} copper(II) chloride dihydrate) ^[50]; (e) TEM image of the product PNG2 when the mass ratio of the prepared template $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ and MgO is 2:1 ^[47] (color online).

备的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 为模板, CH_4 为碳源, NH_3 为氮源通过化学气相沉积法原位掺杂合成氮和磷共掺杂三维石墨烯纳米筛网络(P and N dual-doped nanomesh graphene, PNG) (图9(e)), 合成的石墨烯纳米筛孔径在2~10 nm. 除此之外, 胶体也可以用来作制备石墨烯纳米筛的模板^[48,54], Mangadlao等人^[48]通过胶体电化学的方法将聚苯乙烯(polystyrene spheres, PS)小球沉积在石墨烯上, 接着电沉积咪唑单元, 去除PS模板进行电化学氧化蚀刻, 得到石墨烯纳米筛(graphene nanomesh, GNM), 通过简单的改变PS球的尺寸就可以改变纳米筛的孔径.

通过以上论述可知, 化学方法容易大规模生产石墨烯纳米筛, 但引入的缺陷最终会影响导电性和机械性能, 这种技术通常还需要后处理, 而且该方法需要使用有毒的氧化剂, 这限制了化学刻蚀剂的使用. 物理刻蚀法也是制备石墨烯纳米筛一种有效且常用的方法, 能够精确调控孔的尺寸, 使用物理方法在石墨烯上产生孔是容易有效可靠的, 但是这种方法通常需要高能粒子, 过程耗时、耗能、昂贵. 自下而上的有机合成法可以生成适当尺寸的结构, 得到的孔径通常是纳米级甚至是超微孔, 纳米尺度的孔可以将半金属石墨烯变成半导体, 但是该合成方法通常不能拓展到大面

积生产. 模板导向法能够通过调控模板的形状来改变材料的孔径分布, 但是去除模板的过程不仅增加实验流程而且还可能破坏纳米筛的结构, 同时该方法合成过程复杂且耗时耗能, 这阻碍了大规模应用.

3 电化学能源储存

石墨烯是用于能源存储有前途的电极材料^[2]. 但是石墨烯纳米片的重新堆叠导致表面积减小, 限制了电解质离子可接近活性位点, 这导致器件性能下降, 并限制其在工业集成中的应用. 解决石墨烯纳米片重新堆叠问题的一个常见策略是在它们的基面上引入孔洞. 这些孔减缓了石墨烯纳米片重新堆积, 并为有效的离子相互作用提供了丰富的活性位点^[9]. 因此, 与原始形式(石墨烯)相比, 石墨烯纳米筛上的离子易于跨平面扩散、具有更高的电荷积累以及由于各种官能团的存在而产生额外的法拉第电荷. 这些性能使得GM纳米片在能量储存中被高效利用.

3.1 电池

电池因其高能量密度被认为是最有前途的储能装置之一. 然而, 低功率密度限制了它们进一步应用, 并

表 1 不同方法制备的石墨烯纳米筛孔径、表面积和导电率

Table 1 The pore size, surface area and conductivity of graphene nanomesh prepared by different methods

材料	制备方法	孔径大小 (nm)	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	孔隙面密度 (孔 cm^{-2})	导电率 (S m^{-1})	参考文献
多孔石墨烯	H_2O_2 刻蚀	1	830	—	1000	[14]
N掺杂多孔石墨烯	H_2O_2 刻蚀	2~4	322.1	—	—	[16]
Nb_2O_5 纳米颗粒多孔石墨烯复合材料	H_2O_2 刻蚀	1.5~2.7	63~83	—	—	[20]
N掺杂多孔石墨烯	HNO_3 刻蚀	2~5	784	—	—	[22]
MnO_2 多孔石墨烯复合材料	HNO_3 刻蚀	1	134.8	—	—	[23]
多孔石墨烯	KOH刻蚀	1~5	2255	—	—	[55]
多孔石墨烯	KOH刻蚀	1~5	2300	—	96	[56]
石墨烯纳米筛薄膜	金属氧化物刻蚀	16	—	1.2×10^{11}	27800~35400	[28]
多孔石墨烯	O_2 等离子体刻蚀	0.5~1	—	10^{12}	0.04	[34]
N掺杂多孔石墨烯	N_2 等离子体刻蚀	2~9	1874	—	3100	[35]
多孔石墨烯	紫外光刻蚀	3~4	386	—	—	[10]
多孔石墨烯	微波刻蚀	300~500	744	—	—	[37]
多孔石墨烯	聚焦光束刻蚀	0.64	—	5.1×10^{11}	—	[40]
多孔石墨烯	有机分子合成	1	—	10^{12}	—	[46]
N/Cl共掺杂多孔石墨烯	有机分子合成	—	292	—	—	[45]

且电池的发展还没有满足日益增长的工业需求。石墨烯及其复合材料由于其高表面积、化学稳定性、机械性能和高比容量而被认为是电极材料的候选材料^[3]。然而, 石墨烯片很容易重新堆叠在一起, 从而减少了实际可接触的表面积并削弱了能量存储性能^[5]。在石墨烯片中引入面内孔是解决这一问题的有效方法。

3.1.1 锂离子电池

锂离子电池(Li-ion batteries, LIBs)是一种二次电池(充电电池), 它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。锂离子电池是应用最广泛的储能设备之一。但是在锂离子电池中制备高能量/功率密度电极材料以满足实际应用仍是一个挑战。电极材料的物理和化学性质对锂离子电池的实际性能起着重要作用, 所以迫切需要合理设计和构建高能量/功率密度、长循环寿命的高性能锂离子电池电极材料。石墨烯纳米筛内的纳米孔可以允许离子穿过石墨烯平面, 并且最终离子可以到达内部电极表面, 通过在纳米孔中限域金属粒子可以进一步提高锂离子电池性能^[25,26]。Zhu等人^[57]制备2~3 nm的 Co_3O_4 纳米颗粒限域在多孔石墨烯纳米筛(porous graphene nanomeses, PGN)作为锂离子电池的阳极材料。独特的PGN框架不仅使电解液离子容易接触到 Co_3O_4 NPs, 还在片上提供了更多的边缘结构, 增强了锂离子存储。 Co_3O_4 -PGN复合材料具有超高容量(在电流密度 150 mA g^{-1} 时为 1543 mAh g^{-1})和出色的倍率性能(在电流密度 1000 mA g^{-1} 时为 1075 mAh g^{-1})以及具有良好的循环稳定性(在电流密度 1000 mA g^{-1} 下循环50圈时容量为 873 mAh g^{-1})。

中空的过渡金属氧化物纳米粒子可以增加电极-电解质接触面积, 并适应由连续锂离子嵌入/脱嵌引起的机械应变, 本课题组通过碳化-氧化策略将中空结构过渡金属氧化物和石墨烯纳米筛结合, 该材料为自支撑材料, 不需要集流体和粘结剂, 作为阳极材料表现出优异的锂离子存储性能^[27]。GMA中大量的平面内纳米孔提供了纵向离子扩散通道, 有利于电荷高速率传输和存储。如图10(d)所示, H-NiO/GMA在电流密度为 0.2 A g^{-1} 时提供了 1145 mAh g^{-1} 的大可逆容量, 经过1000次循环几乎有98%的存储容量保持。

在石墨烯上掺杂原子可以引入大量的缺陷, 扩大了石墨烯层间间距, 有利于锂离子嵌入和脱嵌。Liu等人^[45]采用简单的溶剂热反应合成氮和氯双掺杂多

图10 H-TMO/GMA复合物在锂离子电池中的应用。(a) H-NiO/GMA的CV曲线, 扫描速率为 0.1 mV s^{-1} ; (b) H-NiO/GMA在电流密度为 0.2 A g^{-1} 时的放电/充电曲线; (c) H-NiO/GMA, NiO/GA和纯NiO在 0.2 A g^{-1} 的循环性能; (d) H-NiO/GMA, NiO/GA和纯NiO在 0.2 A g^{-1} 的倍率性能; (e) H-NiO/GMA电极在 5 A g^{-1} 的高电流密度下的循环稳定性^[27] (网络版彩图)

Figure 10 H-TMO/GMA in lithium ion batteries. (a) CV curves of the H-NiO/GMA at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} ; (b) discharge/charge profiles of the H-NiO/GMA at a current density of 0.2 A g^{-1} ; (c) cycling performance at 0.2 A g^{-1} and (d) rate performance of the H-NiO/GMA, NiO/GA and pure NiO; (e) cycling performance of the H-NiO/GMA at 5 A g^{-1} ^[27] (color online).

孔石墨烯N/Cl-PG做阳极材料。N和Cl原子掺杂导致大量缺陷的形成, 丰富的孔隙率和高比表面积不仅扩大了碳与锂的接触面积, 而且多孔结构增加了锂的存储, 这将提升N/Cl-PG电化学性能, 在电流密度为 0.1 A g^{-1} 时具有 1200 mAh g^{-1} 的高比容量, 在经过1800次循环后, 其容量在 5.0 A g^{-1} 时保持在95%, 具有优越循环性能。

3.1.2 钠离子电池

钠离子电池(sodium-ion batteries, NIBs)是一种二次电池(充电电池), 主要依靠钠离子在正极和负极之间移动来工作。钠离子电池具有低成本、高电压、安全、充放电可逆性等显著优点^[58]。但由于 Na^+ 的离子半径较大(将近比 Li^+ 大55%), Na^+ 的插层速度相对较

慢, 因此, 为了有效的电荷存储, 电极层间距应该足够大以促进 Na^+ 的嵌入和脱嵌. 电极层间距应为 0.370 nm 以上以适应 Na^+ ^[59]. 在石墨基电极中, 由于层间间距很小(0.334 nm), 电化学性能通常较差. 最近研究表明, 制造具有分层多孔结构的石墨烯纳米筛, 即在石墨烯薄片形成微至介孔, 是提高石墨烯高倍率性能的有效途径^[20]. Zhao等人^[60]通过将 H_2O_2 处理和随后低温还原的氧化石墨烯制备部分还原的多孔氧化石墨烯(reduced holey graphene oxide, HRGO)作为阳极材料. 部分还原的多孔石墨烯上的孔缩短了离子传输距离, 提供了更多的钠离子嵌入/脱嵌位点, 残留的含氧官能团可作为隔离剂, 防止石墨烯片重新堆叠, 使得层间距离变大(0.434 nm), 为钠离子提供充足的存储空间, 便于钠离子快速移动, 残留的含氧官能团也通过氧化还原反应提升了钠离子的储能性能. 如图11所示, 与未造孔的石墨烯(RGO-300)相比, 优化后的电极提供较高的可逆容量, 高的倍率性能(365 和 131 mAh g^{-1} 在 0.1 和

10 A g^{-1} 电流密度下)和良好的循环性能(在 2 A g^{-1} 电流密度下循环3000圈后比容量为 163 mAh g^{-1}).

掺杂杂原子(例如N, O, S, B, P等)不仅可以调节碳基材料的物理化学性质, 比如导电性和润湿性, 还可以进行氧化还原反应增加电池容量^[61~63]. Yang等人^[64]通过水热法将 H_2O_2 处理的氮掺杂多孔石墨烯(nitrogen-doped holey graphene, N-HG)和过渡金属氧化物复合自组装形成3D多孔N-HG负载的镍钴矿(nickel cobaltite, NCO)和磁铁矿(magnetite, Fe_3O_4)复合材料做阳极材料, 分别命名为NCO@N-HG和 Fe_3O_4 @N-HG复合材料. 这两种复合材料有助于电子传输并减缓体积变化, 连接在几微米范围内的三维大孔网络与多孔石墨烯中的纳米孔通道相结合, 为离子快速传输提供了途径. 两种复合材料在NIBs中均表现出较高的比容量、较好的倍率和循环性能, 在电流密度为 1 A g^{-1} 时提供了 403 mAh g^{-1} (NCO@N-HG)和 301 mAh g^{-1} (Fe_3O_4 @N-HG)的比容量.

3.1.3 锂硫电池

锂硫电池(lithium-sulfur batteries, Li-S batteries)是以硫元素作为电池正极, 金属锂作为负极的一种锂电池. 近年来, 锂硫电池吸引了大量研究关注, 由于其理论容量(1672 mAh g^{-1})和理论能量密度(2600 Wh kg^{-1})几乎是商用锂离子电池的5倍^[65]. 然而, 实现锂硫电池的商业化应用, 还需要解决几个问题^[66]. 首先, 硫元素及其放电产物($\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$)的电绝缘性能, 通常导致电池极化严重, 硫利用率低; 其次, 中间产物多硫化锂(Li_2S_x , $x=4\sim 8$)在有机电解液中溶解, 从而在硫正极和锂负极之间产生“穿梭效应”, 造成活性材料质量损失, 降低电池的库伦效率; 最后, 由于硫在锂化过程中体积膨胀约80%, 很容易导致电极结构崩溃, 加快电池性能衰减. 为了解决上述问题, 人们在阴极结构合理设计方面做了大量的工作. 一种有效的策略是将纳米硫装入碳基体中^[67,68]. Chang等人^[69]使用水热法以 H_2O_2 为蚀刻剂开发了一种氧官能化多孔石墨烯/硫复合物(oxygen-functionalized holey graphene/sulfur composite, FHG/S)作为Li-S电池的阴极. 石墨烯片上的功能化微孔不仅提供了快速的离子传输通道, 而且通过氧官能团的强极性-极性相互作用抑制了多硫化锂的溶解, 从而延缓了多硫化锂的穿梭. 与未官能化的石墨烯/硫复合材料相比, FHG/S电极在 3 C 下可提供 472 mAh g^{-1} 的

图 11 HRGO300在钠离子电池中的应用. (a) HRGO300在 0.1 mV s^{-1} 的扫描速率下的CV曲线; (b) HRGO300在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下的恒电流充放电曲线; (c) HRGO300和RGO300在不同电流密度下的倍率性能; (d) HRGO300在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下的循环性能; (e) HRGO300在 2 A g^{-1} 的电流密度下的循环性能^[60] (网络版彩图)

Figure 11 HRGO300 in sodium-ion batteries. (a) CV curves of HRGO300 at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} ; (b) constant current charge-discharge curves of HRGO300 at a current density of 0.1 A g^{-1} ; (c) rate performances of HRGO300 and RGO300 at different current densities; (d) cycle performances of HRGO300 at 0.1 A g^{-1} ; (e) cycle performance of HRGO300 at 2 A g^{-1} ^[60] (color online).

高倍率容量, 300次循环后容量保持为 429 mAh g^{-1} , 自第六次循环后每次循环容量损失为0.11%, 倍率性能和循环稳定性均有所提高。

将极性部分(如杂原子)引入石墨烯平面可为石墨烯提供强化学吸附被证明是吸附多硫化物一种有效的策略^[63]。Wang等人^[70]通过一步可扩展煅烧成功地合成了铁、氮共掺杂多孔石墨烯(holey Fe, N-codoped graphene, HFeNG)作为锂硫电池的阳极。图12(a)中, 铁原子被分别位于石墨烯片空穴和边缘的四个氮原子(Fe-N_4)或两个氮原子(Fe-N_2)锚定, 独特的多孔结构不仅促进了锂离子质量传输, 而且边缘位置的 Fe-N_2 部分可以阻止硫和多硫化物传输。此外, HFeNG上的 Fe-N_4 部分呈现极性表面, 有利于多硫化物有效吸附。如图12(b), 电化学表征表明, 锂硫电池在 5°C 下可提供 810 mAh g^{-1} 的高倍率容量, 在 0.5°C 下300次循环的容量衰减仅为0.083%(图12(c))。

3.1.4 锂空气电池

锂空气电池是一种锂作负极, 以空气作为正极反应物的电池。空气电极可以是 O_2 也可以是 CO_2 。锂空气电池因其较高的放电容量而被认为具有优异的电化学

性能^[71]。考虑到 O_2/CO_2 的无限储量, 锂-空气电池可以在低成本下取得优异的性能。

锂-氧(Li-O_2)电池系统的理论能量密度高达 11700 Wh kg^{-1} , 超过了传统的锂离子电池($<500 \text{ Wh kg}^{-1}$)^[72]。然而实际商业生产中还需要解决几个问题。 Li-O_2 电池的充电/放电反应: $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ ^[73]。在放电过程中, 氧气通过氧还原过程还原为过氧化锂(Li_2O_2); 在充电过程中, Li_2O_2 发生析氧反应分解成Li金属和 O_2 。随着固态 Li_2O_2 不断在氧电极上沉积, 它逐渐阻断氧气和锂离子传输, 并阻碍进一步反应, 从而导致倍率和容量衰减。因此, 设计具有足够反应物扩散通道和大孔隙以储存固体产品的结构是有益的^[74]。Masoud等人^[75]通过原位热解, 然后进行酸处理和热处理, 采用缺陷工程化的方法来制备锚固在氮掺杂多孔石墨烯(NHG)框架上的Ru量子点(Ru quantum dots, Ru QDs)复合材料做空气电极材料。与NHG相比, Ru QD/NHG复合材料其电荷过电势要低得多。长期以来, 无粘结剂电极制备技术一直被认为是电极放大的关键, 因为不会有杂质和副反应存在^[76]。Lin等人^[71]在无溶剂和无粘合剂的条件下通过压缩成型多孔石墨烯材料制备高性能高质量负载(高达 10 mg cm^{-2})锂氧电池的石墨烯基空气电极。制备的锂氧电池空气电极显示出优异的重量容量以及超高的面积容量(高达 40 mAh cm^{-2}), 电池还以较高的单位面积容量(2 mAh cm^{-2})进行循环, 与超薄阴极相比, 超厚阴极具有更好的循环稳定性。

锂-二氧化碳(Li-CO_2)电池因其高能量密度而备受关注。与 Li-O_2 电池相比, Li-CO_2 电池还具有以下优点: (1)在Li金属表面上形成的薄 Li_2CO_3 层可以保护和改善Li阳极循环效率; (2) CO_2 在非质子电解质中的溶解度比 O_2 高得多, 可用于增强 CO_2 还原反应^[77]。然而, 主要的放电产物 Li_2CO_3 比典型 Li-O_2 电池的对应物(Li_2O_2)热力学稳定^[78], 导致高的充电过电位和差的循环性能。 Li_2CO_3 表现出绝缘特性, 并在每次放电循环中在阴极上沉积。随着电极循环的进行, 绝缘层超过一定厚度时, 活性位点完全消失, 电池会突然没电。因此, 避免绝缘层的形成是很有必要的。为了使 Li-CO_2 电池在环境条件下可用, 开发用于二氧化碳还原和析出反应的高效催化剂以及研究 Li-CO_2 电池的电化学行为至关重要。Qie等人^[77]展示了一种具有高可逆的可充电 Li-CO_2 电池, 他使用硼、氮共掺杂多孔石墨烯(B, N-codoped holey graphene, BN-hG)作为二氧化

图 12 HFeNG在锂硫电池中的应用。(a) 在石墨烯上的部分 Fe-N_4 和 Fe-N_2 结构(图像中显示了 Li_2S 的结合能和键距); (b) RGO-S, NRGO-S和HFeNG-S电极在不同电流密度下的倍率性能; (c) 在 0.5°C 的电流密度下, RGO-S, NRGO-S和HFeNG-S电极的长循环性能和相应的库仑效率^[70] (网络版彩图)

Figure 12 Applications of Fe and N co-doped holey graphene in lithium-sulfur batteries. (a) Part of Fe-N_4 and Fe-N_2 structures on graphene (the image shows the binding energy of Li_2S and selected bond distance); (b) rate performances of RGO-S, NRGO-S and HFeNG-S electrodes at different current densities; (c) long cycle performance and corresponding coulombic efficiency of RGO-S, NRGO-S and HFeNG-S electrodes at a current density of 0.5°C ^[70] (color online).

碳还原和析出反应的高效催化剂. 得益于独特的多孔纳米结构和阴极的高催化活性, 所制备的Li-CO₂电池在2.0 A g⁻¹的超高电流密度下, 放电终止电压仍高达2.25 V. 在不同电流密度下放电/充电18次后, 电流密度回到0.1 A g⁻¹时, 其放电结束电压也可以恢复到2.77 V. 以1.0 A g⁻¹的高电流密度在200个连续循环下几乎保持恒定的2.34 V放电终止电压.

单原子催化剂(single-atom catalysts, SAC)由于具有最大的原子利用率引起了人们的极大兴趣. Hu等人^[79]在三维多孔碳结构中引入单原子铁, 成功合成了氮硫共掺杂多孔石墨烯负载铁单原子(single Fe atoms into a 3D interconnected porous N, S-codoped holey graphene architecture, FeISA/N, S-HG)材料用于可充电Li-CO₂电池的高效阴极催化剂. 独特的3D分级多孔结构与互连的多孔框架可促进电子/离子传输, 同时确保活性位点(氮、硫掺杂剂和FeN₄)有效暴露. 与大多数先前报道的Li-CO₂电池中不容易分解的大颗粒Li₂CO₃ (超过50 nm)不同, 放电后在FeISA/N, S-HG中形成小于10 nm直径的Li₂CO₃纳米粒子. 催化剂独特的多孔3D分级结构, 在互连的HG框架内具有大的表面积和足够的空间, 不仅可以促进电子传输和CO₂/Li⁺扩散, 还可以分解Li₂CO₃以确保高容量. 因此, 所得的Li-CO₂电池具有高容量(23174 mAh g⁻¹), 低极化(在100 mAh g⁻¹时

极化电压为1.17 V), 良好的倍率性能, 即使在1.0 A g⁻¹的高电流密度下, 循环100次也能达到1000 mAh g⁻¹的容量.

3.2 超级电容器

超级电容器(electrochemical capacitors, EC)是受欢迎的储能装置, 基于电荷存储机制, 超级电容器被分为两种类型, 法拉第准电容器和双电层电容器. 在法拉第准电容器中, 电容与电极材料上快速可逆的化学反应有关, 而在双电层电容器中, 电容与电解质-电极界面处电荷积累有关. 通常, 可及表面积、电导率和离子传输速率在电极的电化学行为中起重要作用. 尽管石墨烯理论比电容高达550 F g⁻¹, 由于不可避免的堆积和不充分的电化学活性, 在实际中难以实现^[82]. 一般来说, 实际的电化学性能可以通过构建多孔石墨烯^[28,83-85]和掺杂杂原子(主要是氮、硼、磷、氧和硫)来改善^[86-89]. 前者可以增加比表面积并缩短离子传输路径^[84,85], 而后者可以引入氧化还原赝电容成分并提高对电解质离子的亲和力^[88,89], 多孔石墨烯空穴边缘各种官能团的存在也有助于通过法拉第反应进行电荷存储^[90].

电化学双电层电容器通过电极/电解质界面的电荷分离起到电容器的作用. 电化学双电层电容器由于

表 2 石墨烯纳米筛复合材料在锂离子电池、钠离子电池和锂硫电池中的性能

Table 2 Properties of graphene nanomesh composites in lithium-ion, sodium-ion and lithium-sulfur batteries

材料	BET (m ² g ⁻¹)	倍率 (mAh g ⁻¹)	循环稳定性 (mAh g ⁻¹)	参考文献
锂离子电池				
中空Co ₃ O ₄ 原位多孔石墨烯复合材料	130.1	631 (10.0 A g ⁻¹)	1015 (250圈, 0.2 A g ⁻¹)	[25]
γ-Fe ₂ O ₃ 多孔还原石墨烯复合材料	563.2	530 (2.0 A g ⁻¹)	1141 (230圈, 0.5 A g ⁻¹)	[26]
N/Cl共掺杂多孔石墨烯	292	456 (5.0 A g ⁻¹)	461 (1800圈, 5.0 A g ⁻¹)	[45]
中空NiO石墨烯纳米筛复合材料	848.4	574 (10.0 A g ⁻¹)	767 (1000圈, 5.0 A g ⁻¹)	[27]
Co ₃ O ₄ 纳米颗粒石墨烯筛复合材料	—	1075 (1.0 A g ⁻¹)	873 (50圈, 1.0 A g ⁻¹)	[57]
钠离子电池				
多孔还原氧化石墨烯	156	131 (10.0 A g ⁻¹)	163 (3000圈, 2.0 A g ⁻¹)	[60]
镍钴矿N掺杂多孔石墨烯复合材料	—	310 (5.0 A g ⁻¹)	510 (100圈, 0.1 A g ⁻¹)	[64]
O/N共掺杂多孔石墨烯凝胶	260	189 (10.0 A g ⁻¹)	179 (2000圈, 5.0 A g ⁻¹)	[80]
锂硫电池				
氧官能化的多孔石墨烯/硫复合材料	754	472 (3 C)	429 (300圈, 0.2 C)	[69]
Fe/N共掺杂多孔石墨烯	370.5	810 (5 C)	1154 (300圈, 0.5 C)	[70]
中空LiFePO ₄ 微球多孔石墨烯复合材料	183.1	748 (5 C)	831 (500圈, 1 C)	[81]

电极/电解质界面的电荷分离距离很短, 并且在大表面积电极上有大量电荷, 因此可以储存更多的能量. Evan等人^[83]用单步空气氧化方法产生用于超级电容器的多孔石墨烯电极, 该电极在产量和面积电容方面都具有可扩展性. 该多孔石墨烯在环境条件下被机械压实, 可直接用作无粘结剂电极. 在研究中, 基于这些多孔石墨烯电极的纽扣电池超级电容器在高达 30 mA cm^{-2} 的电流密度, 面积质量负载 $1\sim 30 \text{ mg cm}^{-2}$ 下显示出小的重量电容变化, 导致面积电容随着质量负载接近线性增加. 因此, 这些高质量负载的干压多孔石墨烯电极获得了超高的面积性能. 本课题组^[28]制备了厚度在 $150\sim 450 \text{ nm}$ 范围内可调的超薄石墨烯纳米筛薄膜. 面内纳米孔提供了高密度的跨面离子扩散通道, 有利于电荷快速传输和存储. 图13(a)中曲线显示出几乎对称的直线, 并且在放电曲线开始时对于不同电流密度没有观察到电压降, 显示出石墨烯纳米筛薄膜电化学电容器(GMFEC)出色的倍率性能. 如图13(b), GMFEC电容器在 120 Hz 时分别显示出 $306 \mu\text{F cm}^{-2}$ 的面积电容和 7.7 F cm^{-3} 的体积电容, 远高于石墨烯膜电化学电

容器(graphene film electrochemical capacitor, GFEC) ($186 \mu\text{F cm}^{-2}$ 和 4.6 F cm^{-3}). 图13(c)显示在10000次循环后表现出优异的循环稳定性和可忽略的电容损失. 此外还制造了具有聚合物凝胶电解质的全固态GMFECs. 如图13(d)所示, 固态GMFECs在 1 V s^{-1} 时表现出 2.3 mWh cm^{-3} 的高能量密度, 远高于市售EC的能量密度($5.5 \text{ V}/100 \text{ mF}$)以及先前所报道的基于石墨烯薄膜的带有固体电解质的电化学电容器.

法拉第准电容器是基于氧化还原的电化学电容器. 虽然电化学双电层电容器可以非常快速地传递能量, 但法拉第准电容器可以以稍低的功率存储更多的能量. Dong等人^[87]提出了一种可扩展的“自下而上”策略, 制备氮掺杂多孔石墨烯(N-HG) 用于大容量超级电容器. 获得的N-HG可以很容易地堆叠成一个高密度的碳整体, 并具有超级电容器的超高容量电容, 其最大体积电容为 397 F cm^{-3} , 经过10000次循环后仍保留了初始电容的95.7%. 一般情况下对超级电容器来说, 体积电容和重量电容是矛盾的. Fan等人^[89]制备了一种自支撑无粘结多孔石墨烯/聚吡咯薄膜, 该薄膜具有致密微观结构. 在 6 M KOH 电解液中, 电流密度为 1.0 A g^{-1} 时具有优越的体积电容(416 F cm^{-3})和高重量电容(438 F g^{-1}). 同时, 具有较高的倍率性能和良好的循环性能(2000循环后仍能保持82.4%的电容). 此外, 组装的多孔石墨烯/聚吡咯膜在对称超级电容器的体积能量密度可高达 22.3 Wh L^{-1} .

非对称超级电容器在双高密度存储系统中应用前景广阔, 但采用相同的阳极和阴极电极构造具有高能量和功率密度的非对称超级电容器仍然是一个巨大的挑战. Guo等人^[91]使用催化蚀刻工艺合成了多孔还原氧化石墨烯薄膜, 并将其用作超级电容器的阳极和阴极电极. 在非对称超级电容器的阳极上, 在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中形成了电化学双电层电容器, 在阴极上制作了法拉第准电容器, 其中加入了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 做氧化还原电解质. 非对称超级电容器的性能随多孔还原氧化石墨烯薄膜上孔径和密度的变化而变化. 电池电压为 2.0 V 时, 比电容高达 101.25 F g^{-1} , 能量密度是 56.25 Wh kg^{-1} , 功率密度为 35.83 kW kg^{-1} , 具有良好的长循环寿命(在5000次充放电循环后, 其比电容保持率可达98%). 开发具有可及的表面积和高电导率的柔性载体以控制整个电极整体性能具有极大意义. 本课题组^[92]通过一种简便的自牺牲模板方法在柔性碳布基板(CC@NVGMs)

图13 超薄自支撑GMF在超级电容器中的应用. (a) 不同电流密度下GMFECs-200的恒电流充放电曲线; (b) GFEC和GMFEC的电容-频率图; (c) GMFECs-200在 1 mA cm^{-2} 下的循环稳定性; (d) GMFECs-200与先前带有固体电解质的基于石墨烯的薄膜电化学电容器性能对比^[28] (网络版彩图)

Figure 13 Applications of ultra-thin free-standing graphene nanomesh films (GMF) in supercapacitors. (a) Galvanostatic charge and discharge curves of GMFECs-200 at varying current densities; (b) capacitance-frequency diagrams of GFEC and GMFEC; (c) cyclic stability of GMFECs-200 at 1 mA cm^{-2} ; (d) GMFECs-200 and the previously selected graphene-based thin-film EC with solid-electrolyte Ragone diagram ^[28] (color online).

表 3 石墨烯纳米筛复合材料在超级电容器的性能

Table 3 Properties of graphene nanomesh composites in supercapacitors

材料	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	比电容 (F g^{-1})	体积电容 (F cm^{-3})	循环稳定性	倍率	电解质	参考文献
N掺杂多孔石墨烯	1602	250 (0.5 A g^{-1})	397 (0.5 A g^{-1})	95.7% (10000圈, 10.0 A g^{-1})	—	6 M KOH	[87]
多孔石墨烯/PPy膜复合材料	312	438 (1.0 A g^{-1})	416 (1.0 A g^{-1})	82.4% (2000圈, 1.0 A g^{-1})	74% (20.0 A g^{-1})	6 M KOH	[89]
多孔还原氧化石墨烯薄膜	142.82	101 (5.0 A g^{-1})	—	98% (5000圈, 10.0 A g^{-1})	—	1 M Na_2SO_4 + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	[91]
多孔石墨烯/聚吡咯水凝胶	278	418 (0.5 A g^{-1})	—	74% (2000圈, —)	80% (20.0 A g^{-1})	1 M KOH	[15]
碳球多孔石墨烯复合材料	288.19	207 (1.0 A g^{-1})	—	79% (5000圈, 1.0 A g^{-1})	81.9% (15.0 A g^{-1})	1 M TEABF ₄	[93]
多孔石墨烯	2518	226 (0.5 A g^{-1})	—	97% (1000圈, 5.0 A g^{-1})	80.1% (10.0 A g^{-1})	6 M KOH	[55]
3D自组装多孔石墨烯	564	442 (2 A g^{-1})	—	95% (1600圈, —)	76% (20.0 A g^{-1})	6 M KOH	[90]
多孔垂直石墨烯纳米筛阵列 沉积 MnO_2 和PPy	50.9	—	4.27 (1.0 mA cm^{-2})	84.6% (5000圈, 2.0 mA cm^{-2})	70.7% (20.0 mA cm^{-2})	PVP/LiCl	[92]

上制造N掺杂多孔垂直石墨烯纳米网阵列(N-doped porous vertical graphene nanomesh arrays, NVGM). 在NVGM上电沉积 MnO_2 纳米片和聚吡咯膜后, 分层纳米混合电极显示出明显的面积电容改善, 等效串联电阻大大降低. 图14(a)显示CC@NVGMs@ MnO_2 和CC@NVGMs@PPy电极的工作电压窗口分别为0~0.8 V和-1.0~0 V, 可以推出NVGMs-ASC (asymmetric supercapacitors, ASC)器件工作单元电势可以扩展到1.8 V. 此外, 图14(b)显示出良好的电容特性. 图14(c)表明, 这两个纳米混合电极组装的柔性不对称超级电容器(ASC)提供大的容量电容(4.27 F cm^{-3})和体积能量密度(1.92 mWh cm^{-3}), 是CC-ASC的1.83倍. 图14(d)表明经过5000次充放电循环后电容保持率达到84.6%.

4 电化学能源转换

电催化在电化学能源转换中起着核心作用, 特别是涉及水、氢和氧的电化学能源转换, 为未来能源可持续发展提供了技术支持.

4.1 电催化氧化还原反应

电催化氧化还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)过程在金属-空气电池和燃料电池应用中起着关键作用[94,95]. ORR可以是四电子或二电子转移过程. 在四电子转移过程中, 氧被还原成水, 而在二电子转移过

程中, 氧被还原成过氧化物. 为了提高碳材料ORR性能, 常用的方法是掺杂杂原子[13,96]和修饰碳拓扑结构[97]. Lv等人[96]采用碳热还原法制备孔大小和密度可

图 14 NVGM在非对称超级电容器上的应用. (a) CC@NVGMs@ MnO_2 和CC@NVGMs@PPy电极在 50 mV s^{-1} 扫描速率下的CV曲线; (b) NVGMs-ASC的GCD曲线; (c) CC-ASC和NVGMs-ASC的容量电容与电流密度的关系; (d) NVGMs-ASC器件在 2 A cm^{-2} 电流密度下的循环性能(插图: 弯曲装置的照片)[92] (网络版彩图)

Figure 14 NVGMs applied to asymmetric supercapacitors. (a) CV curves of CC@NVGMs@ MnO_2 and CC@NVGMs@PPy electrodes at a scan rate of 50 mV s^{-1} ; (b) GCD curves of the NVGMs-ASCs; (c) volumetric capacitance versus current density of the CC-ASC and NVGMs-ASC; (d) cycling performances of the NVGMs-ASC device at a current density of 2 A cm^{-2} ; inset: the photograph of a bent device [92] (color online).

控的多孔石墨烯. 与完整石墨烯相比, 多孔石墨烯在增加边缘和缺陷碳原子暴露后, ORR活性大大提高. 石墨烯中形成的空穴不仅影响缺陷程度, 还影响电导率, 这两个因素决定了多孔石墨烯的ORR性能. 该材料Tafel斜率为 83.0 mV dec^{-1} , 还具有优异的循环稳定性和抗甲醇性能. Bian等人^[98]合成了具有高比表面积和高边缘吡啶氮含量的氮掺杂多孔石墨烯(N-doped holey graphene, N-hG). 如图15所示, 半波电位($E_{1/2}=0.833 \text{ V}$)和起始电位($E_{\text{onset}}=0.91 \text{ V}$)接近碱性电解质中商业铂/碳催化剂. 突出的性能归因于高比表面积以及边缘高氮含量和富含边缘缺陷的孔结构.

4.2 电催化氧析出反应

尽管GM表现出高效电催化剂的基本要求(高表面积和高电导率), 但它们仍表现出较低的催化性能. 目前很难清楚地确定影响催化性能的因素, 使用GM电极用于电催化氧析出反应(oxygen evolution reaction, OER)的报告非常少, 而且没有一个解决低催化性能这个问题. David等人提出将多孔石墨烯材料与含金属纳米粒子耦合^[50]. 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 镍基石墨烯颗粒复合物(graphene nanoparticle compounds,

Ni-GNC)在碱性介质(1 M KOH)中显示出 300 mV 的低过电位以及 67.5 mV dec^{-1} 的塔菲尔斜率, 运行2 h后电流没有下降, 通过塔菲尔斜率得到Ni-GNC与氢氧化镍的催化动力学一致. 有关GM电极做OER的报告很少, 因此, 关于石墨烯基电极在催化应用中的实际和理论方面的额外研究是必要的.

4.3 电催化氢析出反应

氢气作为一种可再生能源, 对实现可持续社会的发展越来越重要. 然而, 氢气目前是通过能源重整方法从化石燃料中生产出来的, 如 900°C 以上的蒸汽重整^[99], 这种方法会产生副产物气体. 显然, 通过这条路线产生的氢气对环境不友好, 远不是一种“绿色”能源. 相比之下, 电解水效率更高, 当由可再生能源驱动时, 它提供更环保的能源存储. 由于电催化氢析出反应(hydrogen evolution reaction, HER)动力学缓慢, 需要设计具有足够低的过电势来驱动氢反应的催化剂以实现高效节能和低廉. 石墨烯纳米筛在其共轭支架上具有高密度平面内纳米孔, 由于其优异的导电性、可调的化学成分和超高的表面积, 是极好的催化剂载体. Akichika等人^[100]通过化学气相沉积合成了具有边缘

图 15 N-hG在电催化氧还原反应中的应用. (a) N-rGO和N-hG6在 N_2 -和 O_2 -饱和的0.1 M KOH中的CV曲线; (b) N-hG6和对比样的LSV曲线(扫描速率为 10 mV s^{-1}); (c) 在施加电势分别为0.5、0.55、0.6和0.65 V时的K-L图, 插图显示了不同转速下N-hG6的相应LSV曲线(从上到下: 400、625、900、1225和1600 rpm); (d) 从K-L方程获得的质量校正的Tafel图; (e) 从RRDE曲线获得的N-hG6的转移电子数和 H_2O_2 产率(插图); (f) N-hG6和Pt/C上分别进行10000和1000 s的时间依赖性耐久性试验和MeOH中毒实验(插图)^[98] (网络版彩图)

Figure 15 Applications of the high-edge pyridine N-doped graphene nanomesh (N-hG) in electrocatalytic ORR. (a) CV curves of N-rGO and N-hG6 in N_2 - and O_2 -saturated 0.1 M KOH; (b) LSV curves (scan rate of 10 mV s^{-1}) for N-hG6 and reference samples in 0.1 M KOH for ORR; (c) K-L plots at the applied potentials of 0.5, 0.55, 0.6 and 0.65 V, respectively. Inset shows the corresponding LSV curves for N-hG6 at different rotating rates (from top to bottom: 400, 625, 900, 1225 and 1600 rpm); (d) mass-corrected Tafel plots obtained from K-L equation; (e) transferred electron number and H_2O_2 yield for N-hG6 obtained from RRDE curves (inset); (f) time-dependent durability test and MeOH poisoning experiments (inset) measured on N-hG6 and Pt/C for 10000 and 1000 s, respectively ^[98] (color online).

富集的氮掺杂、磷掺杂、氮/磷共掺杂多孔石墨烯。研究发现氮/磷共掺杂的多孔石墨烯比不添加任何化学掺杂的多孔石墨烯和单独添加氮或磷掺杂的多孔石墨烯具有更好的HER活性。当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时,在酸性 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 电解质中过电势 η 为 344 mV ,经过1000次和1天循环后分别保持其电流密度的85%和91.6%。他们的工作发现边缘使石墨烯晶格发生畸变,它会累积化学掺杂物,并调整其在石墨烯边缘附近的活性构型,而在平面无缺陷区域的石墨烯层会将电子转移到边缘区域。这些区域协同工作,提高了反应动力学。Yoshikazu等人^[101]采用化学气相沉积法制备石墨烯,然后通过还原NiMo纳米纤维合成了多孔石墨烯包覆的NiMo复合材料,这种无贵金属的HER催化剂表现出与Pt/C电极几乎相同的性能,而且其催化活性即使在酸性电解质中也能保持。密度泛函理论计算表明,纳米孔和NiMo的界面边缘诱导电荷转移促进氢的吸附和解吸。纳米大小的孔同时为化学反应提供了一个限域空间,延缓了NiMo在酸性电解质中的过量溶解。

单原子催化最近成为多相催化中最活跃的前沿,本课题组^[29]以垂直排列的氮掺杂石墨烯纳米网格阵列(VNGNMA)做负载钯和铂单原子的析氢催化剂支架。如图16(a)所示, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pd}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 催化剂均表现出优异的HER活性。在图16(b)中, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 电极的Tafel斜率为 49 mV dec^{-1} 。图16(c)显示归一化质量活性, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 在 0.05 V 电压下的质量活性分别是 $\text{Pd}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 粉末和Pt/C催化剂的1.7、2.5和4.9倍,图16(d)计算得出 $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 的 C_d 值约为 133.4 mF cm^{-2} ,高于 $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 粉末(34.5 mF cm^{-2})。图16(e)显示在22500 s的长循环周期内性能几乎没有变化,与使用相同浓度 H_2O_2 的 $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 粉末相比, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 样品的还原电流更大(图16(f))。除此之外,垂直排列的氮掺杂石墨烯纳米网格阵列还可以作限域空间。Chen等人^[30]通过使用垂直排列的多孔石墨烯支架来限制Pt纳米片 (Pt-sandwiched graphene nanomesh on carbon cloth, Pt-in-VGCC), 界面受限的Pt纳米片还对甘油氧化反应(glycerol oxidation reaction, GOR)表现出更强的氧化和C-C键裂解能力。如图16(g),研究了Pt-in-VGCC(Pt含量5.6%)的GOR活性,即使在Pt还原50%的情况下, Pt-in-VGCC仍显示出比10%Pt/C高得多的电流密度,在 60°C 时具有

图 16 负载Pd和Pt单原子VNGNMAs在电催化析氢反应中的应用。(a) HER极化曲线; (b) $\text{Pd}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, Pt/C, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 粉体和碳布的Tafel图; (c) $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 粉体, $\text{Pd}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 和Pt/C催化剂在 -0.05 V (相对RHE)下的质量活性; (d) 对于RHE, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 和 $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 粉体在 0.11 V 时的电流密度与扫描速率的关系; (e) $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 的长期稳定性, 插图是 $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ 的照片; (f) 在含有 $50 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ 的 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ 粉体和Pt/C的CV曲线^[29]; (g) Pt-in-VGCC和10%Pt/C的质量活性比较; (h) Pt-in-VGCC对甘油氧化反应的稳定性^[30] (网络版彩图)

Figure 16 Applications of vertically aligned N-doped graphene nanogrid arrays (VNGNMAs) loaded with Pd and Pt single atoms in electrocatalytic hydrogen precipitation reactions. (a) HER polarization curves and (b) Tafel plots of $\text{Pd}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, Pt/C, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ powder and carbon cloth; (c) mass activity at -0.05 V (vs. RHE) of the $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ powders, $\text{Pd}_1\text{SAC-VNGNMA}$ and Pt/C catalysts for the HER; (d) scan rate dependence of the current densities of $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$ and $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ powders at 0.11 V vs. RHE; (e) long-term stability of $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$; inset is the digital photo of $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$; (f) CV curves of $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMAs}$, $\text{Pt}_1\text{SAC-VNGNMA}$ powders, and Pt/C in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution containing $50 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ ^[29]; (g) comparison in the mass activity of Pt-in-VGCC and 10% Pt/C; (h) stability of Pt-in-VGCC on glycerol oxidation ^[30] (color online).

2910 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 的质量活性, 是Pt-in-GN (Pt-sandwiched structure in few-layered graphene, Pt-in-GN) (1420 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 的2倍左右. 图16(h)显示即使在60°C下连续运行2小时, Pt-in-VGCC的质量活性仍保持相对较高的值(300 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$). 这种3D纳米网具有独特的面内微孔和面外交联大孔结构, 有利于反应物的有效传质.

5 总结与展望

石墨烯纳米筛独特的结构和面内纳米孔使其在能量存储与转换领域表现出优异的性能. 在这篇综述中, 我们详细总结了石墨烯纳米筛材料的制备方法及其纳

米筛孔洞的形成机理以及每种合成方法的优劣势. 虽然化学和物理方法均可大规模生产石墨烯纳米筛材料, 但如何高效低成本制备孔径可控的石墨烯纳米筛材料仍有待发展. 同时石墨烯纳米筛的高导电性、高表面积和高容量保持率使得石墨烯纳米筛电极有望成为商业上的理想电极.

利用石墨烯纳米筛优异的纵向传输能力, 与其他活性材料构建多维度的限域界面, 通过限域化学来实现其优异的性能. 进一步提升石墨烯纳米筛的性能, 拓宽纳米筛的应用, 更好地发挥石墨烯纳米筛在能量转换与存储中的优越性, 是未来石墨烯纳米筛材料发展的趋势.

参考文献

- Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. *Chem Rev*, 2010, 110: 132–145
- Xu PT, Yang JX, Wang KS, Zhou Z, Shen PW. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 2948–2955
- Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer HL. *Solid State Commun*, 2008, 146: 351–355
- Morozov SV, Novoselov KS, Katsnelson MI, Schedin F, Elias DC, Jaszczak JA, Geim AK. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 016602
- Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS. *Adv Mater*, 2010, 22: 3906–3924
- Sun Y, Wu Q, Shi G. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1113–1132
- Wu D, Zhang F, Liang H, Feng X. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6160–6177
- Xu Y, Chen CY, Zhao Z, Lin Z, Lee C, Xu X, Wang C, Huang Y, Shakir MI, Duan X. *Nano Lett*, 2015, 15: 4605–4610
- Pedersen TG, Flindt C, Pedersen J, Mortensen NA, Jauho AP, Pedersen K. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 136804
- Hu X, Bai D, Wu Y, Chen S, Ma Y, Lu Y, Chao Y, Bai Y. *Chem Commun*, 2017, 53: 13225–13228
- Panmand RP, Patil P, Sethi Y, Kadam SR, Kulkarni MV, Gosavi SW, Munirathnam NR, Kale BB. *Nanoscale*, 2017, 9: 4801–4809
- Jiang Z, Pei B, Manthiram A. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7775–7781
- Zhao Y, Hu C, Song L, Wang L, Shi G, Dai L, Qu L. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1913–1918
- Xu Y, Lin Z, Zhong X, Huang X, Weiss NO, Huang Y, Duan X. *Nat Commun*, 2014, 5: 4554
- He Y, Bai Y, Yang X, Zhang J, Kang L, Xu H, Shi F, Lei Z, Liu ZH. *J Power Sources*, 2016, 317: 10–18
- He Z, Liu J, Wang Q, Zhao M, Wen Z, Chen J, Manoj D, Xie C, Xi J, Yu J, Tang C, Bai Z, Wang S. *J Catal*, 2019, 377: 199–208
- Radich JG, Kamat PV. *ACS Nano*, 2013, 7: 5546–5557
- Xi J, Zhang Y, Wang Q, Xiao J, Chi K, Duan X, Chen J, Tang C, Sun Y, Xiao F, Wang S. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 273: 108–117
- Xi J, Wang Q, Liu J, Huan L, He Z, Qiu Y, Zhang J, Tang C, Xiao J, Wang S. *J Catal*, 2018, 359: 233–241
- Sun H, Mei L, Liang J, Zhao Z, Lee C, Fei H, Ding M, Lau J, Li M, Wang C, Xu X, Hao G, Papandrea B, Shakir I, Dunn B, Huang Y, Duan X. *Science*, 2017, 356: 599–604
- Zhao X, Hayner CM, Kung MC, Kung HH. *ACS Nano*, 2011, 5: 8739–8749
- Yu D, Wei L, Jiang W, Wang H, Sun B, Zhang Q, Goh K, Si R, Chen Y. *Nanoscale*, 2013, 5: 3457–3464
- Chai Y, Li Z, Wang J, Mo Z, Yang S. *J Alloys Compd*, 2019, 775: 1206–1212
- Jeong JH, Lee GW, Kim YH, Choi YJ, Roh KC, Kim KB. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122126
- Wu D, Wang C, Wu H, Wang S, Wang F, Chen Z, Zhao T, Zhang Z, Zhang LY, Li CM. *Carbon*, 2020, 163: 137–144
- Wu D, Niu Y, Wang C, Wu H, Li Q, Chen Z, Xu B, Li H, Zhang LY. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 552: 633–638
- Zhang Z, Tian X, Liu M, Xu P, Xiao F, Wang S. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 23856–23864
- Zhang Z, Liu M, Tian X, Xu P, Fu C, Wang S, Liu Y. *Nano Energy*, 2018, 50: 182–191

- 29 Chi K, Chen Z, Xiao F, Guo W, Xi W, Liu J, Yan H, Zhang Z, Xiao J, Liu J, Luo J, Wang S, Loh KP. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 15575–15579
- 30 Chen Z, Liu C, Zhao X, Yan H, Li J, Lyu P, Du Y, Xi S, Chi K, Chi X, Xu H, Li X, Fu W, Leng K, Pennycook SJ, Wang S, Loh KP. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804763
- 31 Zeng Z, Huang X, Yin Z, Li H, Chen Y, Li H, Zhang Q, Ma J, Boey F, Zhang H. *Adv Mater*, 2012, 24: 4138–4142
- 32 Jung I, Jang HY, Moon J, Park S. *Nanoscale*, 2014, 6: 6482–6486
- 33 Lee JS, Seo DK, Kim T, Kim YH. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 1131–1137
- 34 Surwade SP, Smirnov SN, Vlassiuk IV, Unocic RR, Veith GM, Dai S, Mahurin SM. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 459–464
- 35 Yang W, Xu X, Hou L, Ma X, Yang F, Wang Y, Li Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5952–5960
- 36 Yang DP, Wang X, Guo X, Zhi X, Wang K, Li C, Huang G, Shen G, Mei Y, Cui D. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 725–731
- 37 Savaram K, Li M, Tajima K, Takai K, Hayashi T, Hall G, Garfunkel E, Osipov V, He H. *Carbon*, 2018, 139: 861–871
- 38 Patel M, Feng W, Savaram K, Khoshi MR, Huang R, Sun J, Rabie E, Flach C, Mendelsohn R, Garfunkel E, He H. *Small*, 2015, 11: 3358–3368
- 39 Fox D, O'Neill A, Zhou D, Boese M, Coleman JN, Zhang HZ. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 243117
- 40 Russo CJ, Golovchenko JA. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 5953–5957
- 41 Song B, Schneider GF, Xu Q, Pandraud G, Dekker C, Zandbergen H. *Nano Lett*, 2011, 11: 2247–2250
- 42 Bai Y, Yin Y, Xuan Y, Han X. *Nanotechnology*, 2021, 32: 045602
- 43 Moreno C, Vilas-Varela M, Kretz B, Garcia-Lekue A, Costache MV, Paradinas M, Panighel M, Ceballos G, Valenzuela SO, Peña D, Mugarza A. *Science*, 2018, 360: 199–203
- 44 Bieri M, Nguyen MT, Groning O, Cai J, Treier M, Ait-Mansour K, Ruffieux P, Pignedoli CA, Passerone D, Kastler M, Mullen K, Fasel R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16669–16676
- 45 Liu H, Tang Y, Zhao W, Ding W, Xu J, Liang C, Zhang Z, Lin T, Huang F. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701261
- 46 Wang H, Su L, Yagmurcukardes M, Chen J, Jiang Y, Li Z, Quan A, Peeters FM, Wang C, Geim AK, Hu S. *Nano Lett*, 2020, 20: 8634–8639
- 47 Ma X, Ning G, Qi C, Xu C, Gao J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 14415–14422
- 48 Mangadlao JD, de Leon ACC, Felipe MJL, Advincula RC. *Chem Commun*, 2015, 51: 7629–7632
- 49 Du P, Hu K, Lyu J, Li H, Lin X, Xie G, Liu X, Ito Y, Qiu HJ. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 276: 119172
- 50 White DL, Lystrom L, He X, Burkert SC, Kilin DS, Kilina S, Star A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 36513–36522
- 51 König M, Ruhl G, Batke JM, Lemme MC. *Nanoscale*, 2016, 8: 15490–15496
- 52 White DL, Burkert SC, Hwang SI, Star A. *Nano Lett*, 2019, 19: 2824–2831
- 53 Yang F, Fan X, Wang C, Yang W, Hou L, Xu X, Feng A, Dong S, Chen K, Wang Y, Li Y. *Carbon*, 2017, 121: 443–451
- 54 Choi BG, Yang MH, Hong WH, Choi JW, Huh YS. *ACS Nano*, 2012, 6: 4020–4028
- 55 Xia K, Li Q, Zheng L, You K, Tian X, Han B, Gao Q, Huang Z, Chen G, Zhou C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 237: 228–236
- 56 Xu L, Lv W, Shi K, Xiao S, You C, He YB, Kang F, Yang QH. *Carbon*, 2019, 149: 257–262
- 57 Zhu X, Ning G, Ma X, Fan Z, Xu C, Gao J, Xu C, Wei F. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14023–14030
- 58 Luo XF, Yang CH, Chang JK. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 17282–17289
- 59 Cao Y, Xiao L, Sushko ML, Wang W, Schwenzer B, Xiao J, Nie Z, Saraf LV, Yang Z, Liu J. *Nano Lett*, 2012, 12: 3783–3787
- 60 Zhao J, Zhang YZ, Zhang F, Liang H, Ming F, Alshareef HN, Gao Z. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803215
- 61 Zhang J, Lv W, Tao Y, He YB, Wang DW, You CH, Li B, Kang F, Yang QH. *Energy Storage Mater*, 2015, 1: 112–118
- 62 Li C, Fu Q, Zhao K, Wang Y, Tang H, Li H, Jiang H, Chen L. *Carbon*, 2018, 139: 1117–1125
- 63 Paraknowitsch JP, Thomas A. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2839–2855
- 64 Yang D, Xu B, Zhao Q, Zhao XS. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 363–371
- 65 Li C, Sui XL, Wang ZB, Wang Q, Gu DM. *Chem Eng J*, 2017, 326: 265–272
- 66 Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. *Nat Mater*, 2012, 11: 19–29
- 67 Chen K, Sun Z, Fang R, Shi Y, Cheng HM, Li F. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707592
- 68 Song J, Yu Z, Gordin ML, Wang D. *Nano Lett*, 2016, 16: 864–870
- 69 Chang N, Zhou C, Fu H, Zhao Y, Shui J. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1700783
- 70 Wang Y, Adekoya D, Sun J, Tang T, Qiu H, Xu L, Zhang S, Hou Y. *Adv Funct Mater*, 2018, 29: 1807485
- 71 Lin Y, Moitoso B, Martinez-Martinez C, Walsh ED, Lacey SD, Kim JW, Dai L, Hu L, Connell JW. *Nano Lett*, 2017, 17: 3252–3260

- 72 Cheng F, Chen J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2172–2192
- 73 Lu J, Li L, Park JB, Sun YK, Wu F, Amine K. *Chem Rev*, 2014, 114: 5611–5640
- 74 Zhou W, Zhang H, Nie H, Ma Y, Zhang Y, Zhang H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3389–3397
- 75 Nazarian-Samani M, Lim HD, Haghighat-Shishavan S, Kim HK, Ko Y, Kim MS, Lee SW, Kashani-Bozorg SF, Abbasi M, Guim HU, Kim DI, Roh KC, Kang K, Kim KB. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 619–631
- 76 Carter R, Oakes L, Cohn AP, Holzgrafe J, Zarick HF, Chatterjee S, Bardhan R, Pint CL. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 20137–20151
- 77 Qie L, Lin Y, Connell JW, Xu J, Dai L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6970–6974
- 78 Xu S, Das SK, Archer LA. *RSC Adv*, 2013, 3: 6656–6660
- 79 Hu C, Gong L, Xiao Y, Yuan Y, Bedford NM, Xia Z, Ma L, Wu T, Lin Y, Connell JW, Shahbazian-Yassar R, Lu J, Amine K, Dai L. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907436
- 80 Zhao J, Zhang Y-, Chen J, Zhang W, Yuan D, Chua R, Alshareef HN, Ma Y. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000099
- 81 Wang B, Jin F, Xie Y, Luo H, Wang F, Ruan T, Wang D, Zhou Y, Dou S. *Energy Storage Mater*, 2020, 26: 433–442
- 82 Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, Pirkle A, Wallace RM, Cychosz KA, Thommes M, Su D, Stach EA, Ruoff RS. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 83 Walsh ED, Han X, Lacey SD, Kim JW, Connell JW, Hu L, Lin Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29478–29485
- 84 Wang W, Jin J, Wu Y, Zhang W, Jiang H, Li X, Wang G. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 22054–22062
- 85 Zhang Y, Ji L, Li W, Zhang Z, Lu L, Zhou L, Liu J, Chen Y, Liu L, Chen W, Zhang Y. *J Power Sources*, 2016, 334: 104–111
- 86 Peng H, Qi S, Miao Q, Zhao R, Xu Y, Ma G, Lei Z. *J Power Sources*, 2021, 482: 228993
- 87 Dong X, Hu N, Wei L, Su Y, Wei H, Yao L, Li X, Zhang Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9739–9743
- 88 Kotal M, Kim H, Roy S, Oh IK. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 17253–17266
- 89 Fan Z, Zhu J, Sun X, Cheng Z, Liu Y, Wang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 21763–21772
- 90 Chang JH, Hung YH, Luo XF, Huang CH, Jung S, Chang JK, Kong J, Su CY. *RSC Adv*, 2016, 6: 8384–8394
- 91 Guo C, Zhang Y, Zeng T, Huang D, Wan Q, Yang N. *Carbon*, 2020, 157: 298–307
- 92 Chi K, Zhang X, Tian X, Zhang Z, Wu Z, Xiao F, Wang S. *ChemElectroChem*, 2020, 7: 406–413
- 93 Wu S, Hui KS, Hui KN, Yun JM, Kim KH. *Chem Eng J*, 2017, 317: 461–470
- 94 Jiang Z, Shi Y, Jiang ZJ, Tian X, Luo L, Chen W. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6494–6503
- 95 Ge L, Wang D, Yang P, Xu H, Xiao L, Zhang GX, Lu X, Duan Z, Meng F, Zhang J, An M. *Nanoscale*, 2019, 11: 17010–17017
- 96 Lv R, Wang H, Yu H, Peng F. *Electrochim Acta*, 2017, 228: 203–213
- 97 Fang Y, Wang T, Miao R, Tang L, Wang X. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2404–2408
- 98 Bian Y, Wang H, Hu J, Liu B, Liu D, Dai L. *Carbon*, 2020, 162: 66–73
- 99 Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. *Energy Fuels*, 2005, 19: 2098–2106
- 100 Kumatani A, Miura C, Kuramochi H, Ohto T, Wakisaka M, Nagata Y, Ida H, Takahashi Y, Hu K, Jeong S, Fujita JI, Matsue T, Ito Y. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900119
- 101 Ito Y, Ohto T, Hojo D, Wakisaka M, Nagata Y, Chen L, Hu K, Izumi M, Fujita J, Adschiri T. *ACS Catal*, 2018, 8: 3579–3586

Graphene nanomesh: basic and applied research

Mengnan Xu[†], Xin Tian[†], Fei Xiao[†], Zhuoping Wang, Kai Chi, Yun Xu, Shuai Wang^{*}

Key Laboratory of Material Chemistry for Energy Conversion and Storage, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding author (email: chmsamuel@mail.hust.edu.cn)

Abstract: Graphene nanomesh material is a new type of two-dimensional porous material at the cutting edge of science and technology. Its planar porous structure is conducive to the longitudinal transmission of electrolyte ions, which shortens the ion transmission path, and effectively avoids the common problems of traditional graphene materials; for instance, electrolyte is not easy to infiltrate and π - π stacking causes low active area, poor longitudinal transmission and long ion transmission path. The graphene nanomesh materials show better performance than traditional graphene-based materials in the field of energy storage and conversion. This paper reviews the recent progress in the design and synthesis of various kinds of graphene nanomesh with customizable structure, high complexity of structure/composition, controllable morphology and enhanced electrochemical properties. The influence of the structural design of graphene nanomesh on the performance of energy storage and conversion is emphatically discussed, which may provide some inspiration for the relevant research in this field.

Keywords: electrochemistry, energy storage, energy conversion, graphene nanomesh materials

doi: [10.1360/SSC-2021-0031](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0031)